

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

A09

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04238347 A**(43) Date of publication of application: **26.08.92**

(51) Int. Cl.

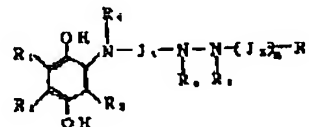
G03C 7/392(21) Application number: **03005890**(71) Applicant: **KONICA CORP**(22) Date of filing: **22.01.91**(72) Inventor: **MIZUKURA NOBORU****(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a silver halide color photographic sensitive material having superior color reproducibility and generating no change in the photographic performance even after storage by incorporating a specified compd.

CONSTITUTION: A compd. represented by formula I is incorporated into a silver halide color photographic sensitive material. In the formula I, each of R_1 - R_3 is H, halogen, etc., R_4 and R_2 may form jointly a carbon ring, each of R_4 , R_6 and R_7 is H or alkyl, R_5 is alkyl, cycloalkyl, etc., J_1 is -CO-, -SO-, etc., J_2 is -CO-, -COCO-, etc., and (n) is 0 or 1. A color sensitive material hardly causing color stain, having superior color reproducibility and hardly generating a change in the photographic performance during storage can be obt'd.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(1)



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-238347

(43) 公開日 平成4年(1992)8月26日

(51) Int.Cl.⁵

G 0 3 C 7/392

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 8910-2H

審査請求 未請求 請求項の数1(全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平3-5890

(22) 出願日 平成3年(1991)1月22日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 水倉 登

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

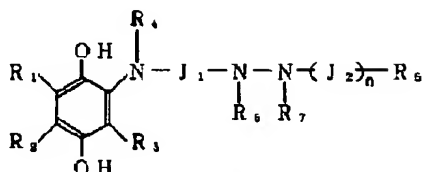
(57) 【要約】

【目的】色カブリや混色ステインがなく、色再現性に優れ、保存しても写真性能が変化せず、粒状性、鮮鋭度に優れるハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【構成】ハロゲン化銀カラー写真感光材料の写真構成層中に、2位にヒドラジノカルボンアミド基、ヒドラジノスルホンアミド基又はヒドラジノスルフィンアミド基を有する特定のハイドロキノン系現像主薬酸化体スカベンジャーを含有させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔I〕で表される化合物を含むことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材*
一般式〔I〕



*料。

【化1】

〔式中、R₁、R₂及びR₃は各々、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基又はスルホ基を表し、R₁とR₂は共同して炭素環を形成してもよい。R₄、R₅及びR₇は各々、水素原子又はアルキル基を表し、R₆はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基を表す。J₁は-CO-、-SO-又は-SO₂-を表し、J₂は-CO-、-SO-、-SO₂-又は-COCO-を表す。nは0又は1を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、更に詳しくは、色カブリや混色ステインを防止できる化合物を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

【0002】

【発明の背景】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料（以後、単にカラー感光材料と略すこともある）から得られる色素画像は、発色現像時に、露光されたハロゲン化銀を介さずに発色現像主薬の酸化体とカプラーとの反応により発色カブリ（ステイン）を発生し画像の質を低下せしめることが、しばしばある。

【0003】 このような発色カブリは、一つは、発色現像主薬が、空気中の酸素又は溶液中に溶存する酸素により酸化され、発色現像時にカラー感光材料のハロゲン化銀乳剤層において銀像の形成されない未露光部でカプラーと反応して色素を形成する場合に発生し、又、他の一つは、カラー拡散転写用フィルムユニットを用いるカラー拡散転写画像形成法において、ハロゲン化銀の現像によらず生じる現像主薬酸化体が非拡散性色素放出性レドックス化合物（DRR化合物）とレドックス反応して拡散性色素を放出する場合にも生ずる。

【0004】 更に発色カブリは、混色カブリとして現われる。即ち、青感性、緑感性及び赤感性乳剤層が、それぞれ支持体上に塗布された積層構成型のカラー感光材料においては、イエロー、マゼンタ、シアンの各カプラーが発色現像過程で生じた発色現像主薬酸化体とカップリング反応し、それぞれの層で、イエロー、マゼンタ及びシアン色素画像を形成する。ところが、酸化された発色

10 現像主薬は、その分子量が小さいため、そこに存在する層内及び隣接する他の層に拡散し、感色性と発色性との対応関係に関係なく同一層内の他の場所又は隣接する他の層で、そこに存在するカプラーとカップリング反応し、混色カブリを生ずることがある。

【0005】 このような発色カブリ、混色カブリを防止する目的で、従来より感光材料中に各種の置換ハイドロキノン発色カブリ抑制剤（汚染防止剤、antistaining agentとも言う）を添加する方法が提案されている。

【0006】 例えば、モノ置換アルキルハイドロキノンを用いる方法については、米国特許2,360,290号、同2,419,613号、同2,403,721号、同3,960,570号等に、又、モノ分岐アルキルハイドロキノンを用いる方法については、米国特許3,700,453号、西独特許出願（OLS）2,149,789号、特開昭50-156438号、同49-106329号に記載されている。一方、ジ置換ハイドロキノンを用いる例については、米国特許2,728,659号、同2,732,300号、同3,243,294号、英国特許752,146号や「ケミカル・アブストラクト」誌56巻6367b等に、更にジ分岐アルキルハイドロキノンについては、米国特許3,700,453号、同2,732,300号、同3,243,294号、前記「ケミカル・アブストラクト」誌、特開昭50-156438号、同53-9528号、同54-29637号や特公昭50-21249号等に記載されている。

【0007】 その他、置換ハイドロキノンを現像主薬酸化体スカベンジャーとして用いることについては米国特許2,701,197号、同2,710,801号、同2,704,713号、特開昭55-43521号、同56-83742号、同56-10344号、同57-22237号等に、それぞれ記載されており、更に置換基として、アシルアミノ基を有するハイドロキノンを用いる方法が、特開昭53-32034号、同62-103053号、同62-103638号、同62-150346号等に記載されている。又、特開昭55-72158号には、2,5位がスルホンアミド基で、それぞれ置換されたフェノール化合物の例が開示されている。

【0008】 一般に、発色カブリ抑制剤として用いられる現像主薬酸化体スカベンジャーは次のような条件を満たすのが望ましいとされている。

【0009】 （1）現像の際、ハロゲン化銀の現像で生じる現像主薬酸化体と反応し得る化合物であること。例えば異なる感色性を示す少なくとも2層のハロゲン化銀乳剤層の間に配設される中間層に添加された現像主薬酸化体スカベンジャーは、現像処理時に生ずる現像主薬酸

化体と反応し、この現像主薬酸化体が1の感光性層から他の感光性層に拡散するのを阻止することが必要とされている。

【0010】(2) 現像主薬酸化体スカベンジャーは、感光材料の構成層に添加された場合にハロゲン化銀乳剤の銀の現像特性に実質的に悪影響を及ぼさないこと。

【0011】(3) 現像主薬酸化体スカベンジャーは、感光材料の各構成層間を移動して写真的に好ましくない副作用を起こさないために非拡散性であること。又、感光材料の処理前、処理中、及び処理後を通じて写真的に好ましくない副作用を実質的に起こさないこと。

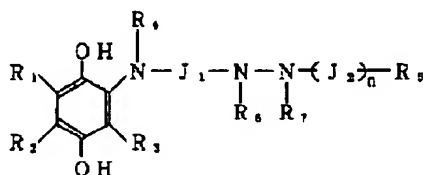
【0012】(4) 乳剤の塗布中あるいは塗布後に乳剤層内で結晶が析出して塗布物の質を低下させたり、塗布操作中や処理中に酸化反応を起こし着色副生成物を生じないこと。

【0013】(5) 長時間に亘って、現像主薬酸化体の除去効率を高水準に維持することができること。又、長時間の保存中に、この現像主薬酸化体スカベンジャーが感光材料の構成層内で酸化して着色物質を生成しないこと。

【0014】(6) 現像主薬酸化体と反応した際に着色生成物を生成して色濁りの原因とならないこと。

【0015】感光材料の構成層に含有せしめて発色カブリや混合カブリを防止する現像主薬酸化体スカベンジャーは、理想的には、上記の条件を全て満たしていることが必要とされているが、上述した各種の置換ヒドロキノン類は、長期に亘ってスカベンジャー効果を高水準に維持することができないという問題があった。又、上述した置換フェノール類は、高温、迅速での現像処理過程中に酸化されて着色生成物を生ずるという欠点があり、*

一般式(I)



【0021】式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基又はスルホ基を表し、 R_4 と R_5 は共同して炭素環を形成してもよい。 R_4 、 R_6 及び R_7 は各々、水素原子又はアルキル基を表し、 R_8 はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基を表す。 J_1 は $-CO-$ 、 $-SO-$ 又は SO_2- を表し、 J_2 は $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-COO-$ を表す。 n は0又は1を表す。

【0022】上記一般式(I)において、 R_1 、 R_2 及び R_3 で示されるアルキル基としては炭素原子数1~32のアルキル基が好ましく、例えばメチル、エチル、プロピ

*又、現像主薬の酸化体と反応して着色生成物を形成し易いという欠点を有しており、未だ満足すべき現像主薬酸化体スカベンジャーが開発されていないのが現状である。

【0016】

【発明の目的】本発明の第1の目的は、写真構成層に添加されても現像特性に悪影響がなく、写真構成層間を移動して写真的に好ましくない副作用を起こすことのない現像主薬酸化体スカベンジャーを含むカラー感光材料を提供することにある。

【0017】第2の目的は、乳剤の塗布中あるいは塗布後に結晶が析出して塗布物の質を悪くしたり、塗布操作中や処理中に酸化して着色生成物を生じたりしない現像主薬酸化体スカベンジャーを含有するカラー感光材料を提供することにある。第3の目的は、長期に亘って現像主薬酸化体の除去効率(スカベンジ効率)を高水準に維持でき、しかも長期保存中に酸化して着色生成物を生成することのない現像主薬酸化体スカベンジャーを含有するカラー感光材料を提供することにある。

【0018】第4の目的は、現像主薬酸化体と反応して発色カブリや混色ステインを確実に防止する現像主薬酸化体スカベンジャーを含有するカラー感光材料を提供することにある。

【0019】

【発明の構成】本発明の上記目的は、下記一般式(I)で表される化合物を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料によって達成された。

【0020】

【化2】

ル、*t*-プロピル、ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、デシル、*t*-デシル、ドデシル、*sec*-ドデシル、*t*-ドデシル、ヘキサデシル、*sec*-ヘキサデシル、*t*-ヘキサデシル、オクタデシル、*sec*-オクタデシル、*t*-オクタデシル等の直鎖あるいは分岐のアルキル基であり、これらのアルキル基は置換基を有していてもよい。

【0023】アルケニル基としては炭素原子数3~32のアルケニル基が好ましく、例えばアリル、ブテニル、オクテニル、ドデセニル、オクタデセニル等の直鎖又は分岐のアルケニル基である。

【0024】アルコキシ基としては、炭素原子数1~32の置換もしくは無置換のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、オクタデシルオキシ、エトキシエトキシ

等の基が挙げられる。

【0025】アリールオキシ基としては、例えば置換もしくは無置換のフェニルオキシ基が挙げられる。

【0026】アルキルチオ基としては、炭素数1~32の置換もしくは無置換のアルキルチオ基が好ましく、例えばメチルチオ、ブチルチオ、*t*-オクチルチオ、テトラデシルチオ、オクタデシルチオ等の基が挙げられる。

【0027】アリールチオ基としては、例えば置換もしくは無置換のフェニルチオ基が挙げられる。

【0028】アシルアミノ基としては炭素数2~32の置換もしくは無置換のアシルアミノ基が好ましく、例えばアセチルアミノ、ブタンアミド、2-エチルヘキシルアミド、2-ヘキシルデカンアミド、2-(2',4'-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブタンアミド、ベンゾイルアミノ等の基が挙げられる。

【0029】カルバモイル基としては、例えばアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等、スルファモイル基としては、例えばアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等、スルホニル基としては、例えばアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等が挙げられる。

【0030】ハロゲン原子としては、弗素、塩素、臭素等が挙げられる。

【0031】これらの基が有していてもよい置換基としては、例えば、塩素原子あるいは臭素原子などのハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルスルホンアミド基、ア

リールスルホンアミド基、アリール基、シアノ基等が挙げられる。具体例としては、4-クロロブチル、2-ヒドロキシエチル、3-メトキシプロピル、3-ブチルスルファモイルプロピル、ベンジルなどの基が挙げられる。

【0032】R₆で示されるアルキル基、アルケニル基及びアリール基は、前記R₁、R₂及びR₃で示されるアルキル基、アルケニル基及びアリール基と同じものが挙げられる。

【0033】R₆で示されるシクロルアルキル基としては、炭素数3~12、特に5~7のものが好ましく、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル等の基が挙げられる。アラルキル基としては炭素数7~12のものが好ましく、例えばベンジル、フェネチル等の基が挙げられる。

【0034】R₆で示される複素環基としては、5~7員のものが好ましく、飽和環でも不飽和環でもよく、4-ピリジル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジル、2-ベンゾチアゾリル等の基が挙げられる。

【0035】R₄、R₅、R₇及びR₈で示されるアルキル基としては、炭素数1~4の低級アルキル基が好ましく、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル等の基が挙げられる。R₄、R₅、R₇及びR₈は水素原子が特に好ましい。

【0036】次に、本発明に用いられる一般式〔I〕で表される化合物（本発明の化合物ともいう）の代表的具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0037】

〔化3〕

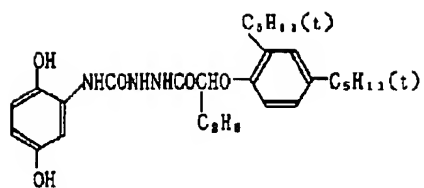
(5)

特開平4-238347

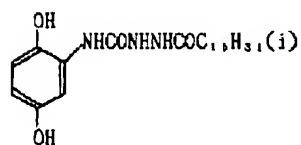
7

8

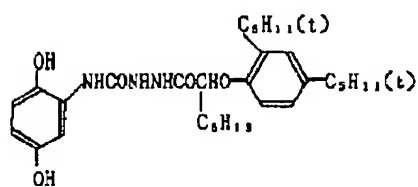
(1)



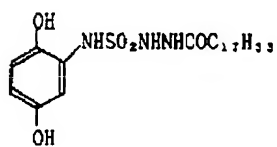
(2)



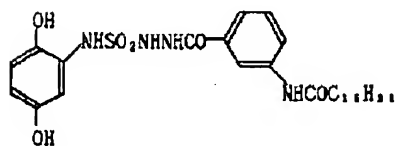
(3)



(4)



(5)



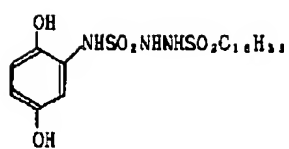
[0038]

30 [化4]

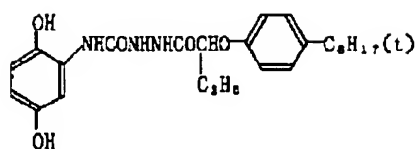
9

10

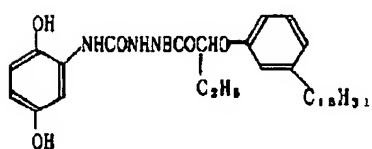
(6)



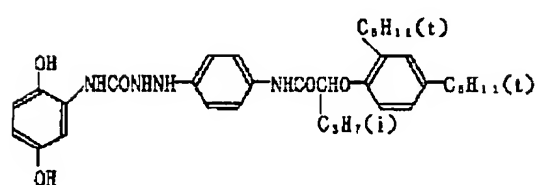
(7)



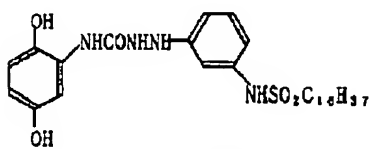
(8)



(9)



(10)



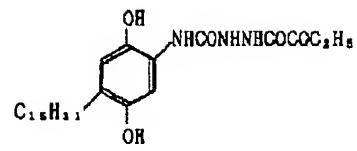
【0039】

【化5】

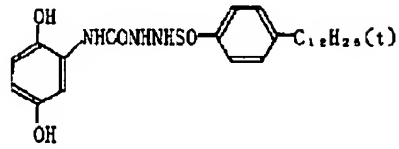
11

12

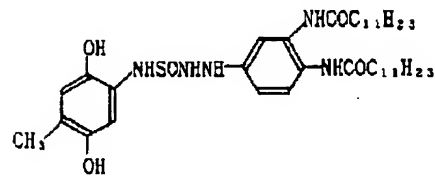
(11)



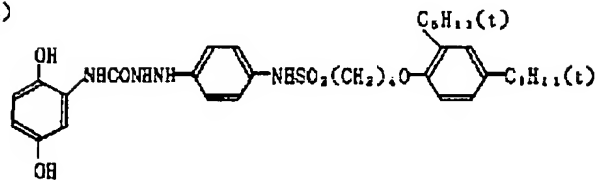
(12)



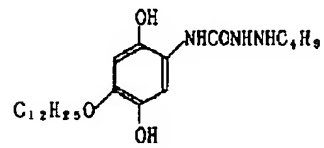
(13)



(14)



(15)



【0040】

【化6】

30

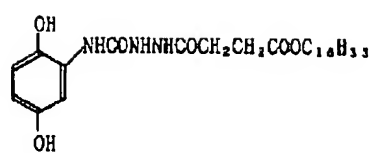
(8)

特開平4-238347

14

13

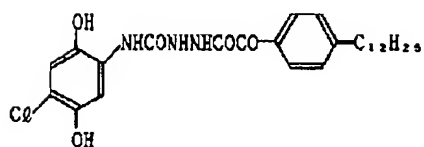
(16)



【0041】

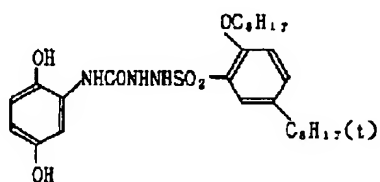
【化7】

(17)

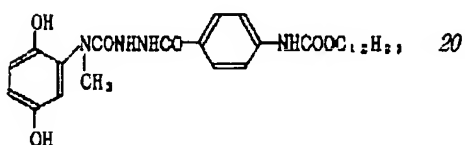


10

(18)

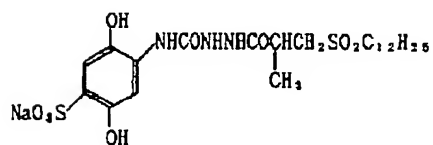


(19)



20

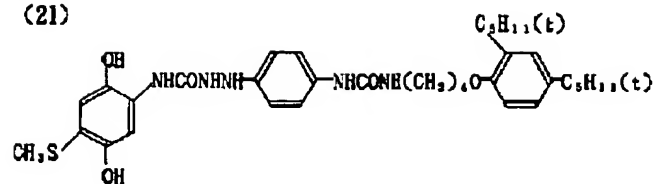
(20)



15

16

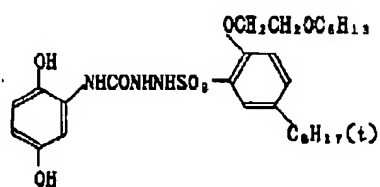
(21)



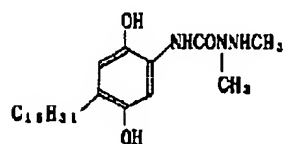
(22)



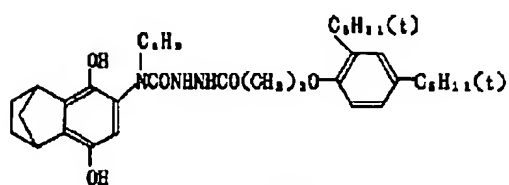
(23)



(24)



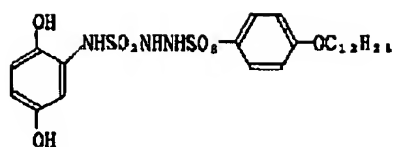
(25)



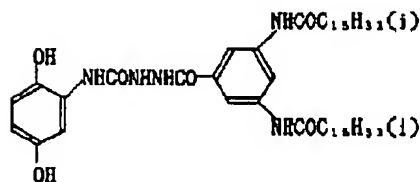
[0042]

[化8]

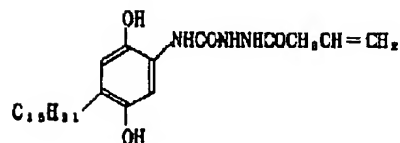
(26)



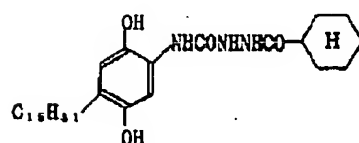
(27)



(28)

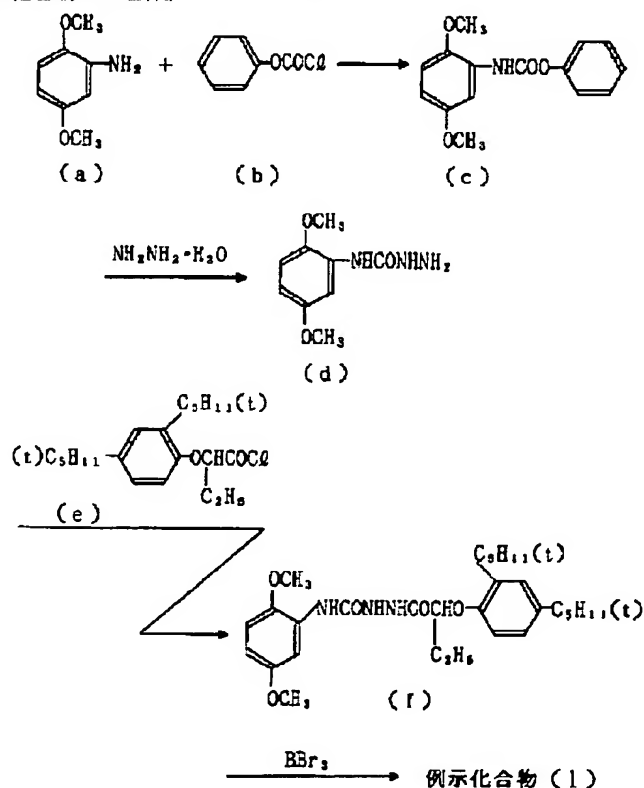


(29)



【0043】一般式 (I) で表される化合物は、2,5-ジ * 【0045】
ヒドロキシアニリン類から容易に得ることができる。 【化9】

【0044】合成例1 (例示化合物1の合成) *



【0046】2,5-ジメトキシアニリン(a)15.3gを (b) 18.8gを内温15℃以下で滴下し、室温で1昼夜反
ピリジン300mlに溶解後、氷冷下にクロロ燐酸フェニル 50 応した。反応後、ピリジンを減圧下に留去し、残渣を1

1の水に注入した。析出した油状物を酢酸エチルで抽出し、希塩酸水で洗浄後、酢酸エチル層を濃縮して粗生成物(c)を25.2g得た。

【0047】次いで、得られた粗生成物(c) 25.2gと抱水ヒドラジン6.0gを250mlのアセトニトリルに加え、2時間加熱還流した。反応後、アセトニトリルを留去し、酢酸エチルで抽出、水洗、乾燥した。(d)の酢酸エチル溶液にトリエチルアミン10.0gを加え、氷冷下に31.0gの化合物(e)の酢酸エチル溶液を滴下した。室温で1時間反応した後、水洗、濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製して31.7gの化合物(f)を得た。

【0048】得られた化合物(f) 10.0gをクロロホルム100mlに溶解し、攪拌しながら三臭化硼素12.2gを滴下した。室温で1昼夜反応した後200mlの水に注入し、クロロホルム層を分離した。クロロホルム層を水洗した後、濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、7.3gの例示化合物(1)を得た。構造はIR、マスペクトル、NMR及び元素分析により確認した。

【0049】合成例2(例示化合物18の合成) 合成例1で得られた化合物(d)と2-オクチルオキシ-5-*t*-オクチルベンゼンスルホニルクロライドより、合成例1と同様にして例示化合物(18)を得た。

【0050】本発明において写真構成層としては、例えば青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層等の感光性ハロゲン化銀乳剤層の他に、感光性ハロゲン化銀乳剤層の間に位置する中間層、保護層、感光性ハロゲン化銀乳剤層と支持体との間に位置するハレーション防止層、下引層等が挙げられる。

【0051】本発明に係る色汚染防止剤を、色カブリ防止剤として用いる場合は写真用カブラーと感光性ハロゲン化銀を含有する乳剤層もしくは感色性を同じくする乳剤層の間の中間層に添加することができ、又、色濁り防止剤として用いる場合は感色性の異なる乳剤層の間に設置される中間層に添加することが好ましい。

【0052】本発明に係る化合物を色カブリ防止剤として用いる場合には、1層当たり $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ で用いることが好ましく、色濁り防止剤として用いる場合には、1層当たり $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ で用いるのが好ましいが、これに限定されるものではない。

【0053】更に、色カブリ防止と色濁り防止を兼ねて

中間層、乳剤層両方に加えることも可能である。

【0054】本発明に係る化合物は、本発明以外の種々の色汚染防止剤(例えばハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体、スルホンアミド誘導体等)と併用してもよい。

【0055】本発明に係る化合物を写真構成層に導入するには、例えばカブラーを乳剤層に導入するに際して使われる種々の方法、例えば高沸点溶媒及び/又は沸点約30℃～150℃の低沸点溶媒に溶解した後、親水性コロイドに分散する方法を用いることができる。

【0056】本発明のカラー感光材料は、例えばカラーのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー印画紙などに適用される。

【0057】本発明のカラー感光材料は、カブラーとしてマゼンタ、イエロー及びシアンの各カブラーを含有するハロゲン化銀乳剤層ならびに非感光性層が支持体上に適宜の層数及び層順で積層した構造を有しているが、該層数及び層順は重点性能、使用目的によって適宜変更してもよい。

【0058】カブラーは4当量性であっても、2当量性であってもよい。

【0059】更に色補正の効果を有しているカブラー、競合カブラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物も用いることができる。

【0060】本発明においては、芳香族第1級アミン現像剤の酸化体とカップリング反応を行うが、色素を形成しない無色カブラーを併用することもできる。

【0061】本発明に好ましく用いられるイエローカブラーとしては、ベンゾイルアセトアニリド型、ピバロイルアセトアニリド型カブラーが挙げられ、マゼンタカブラーとしては、5-ピラゾロン系、ピラゾロアゾール系、インダゾロン系カブラーが挙げられ、シアン色素形成カブラーとしては、フェノール系、ナフトール系、ピラゾロキナゾロン系、ピラゾロピリミジン系、ピラゾロトリアゾール系、イミダゾール系カブラーが挙げられる。

【0062】以下に、本発明に好ましく用いられるイエローカブラーの代表的具体例を挙げる。

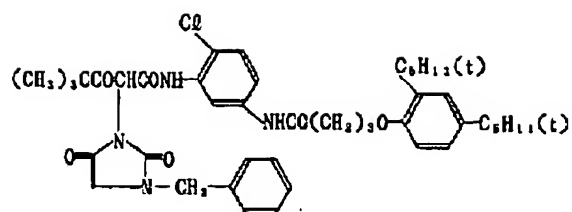
【0063】

【化10】

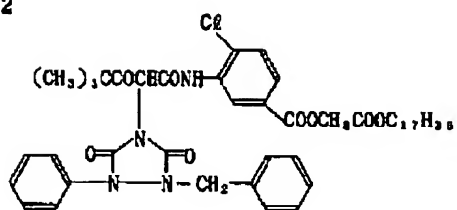
21

22

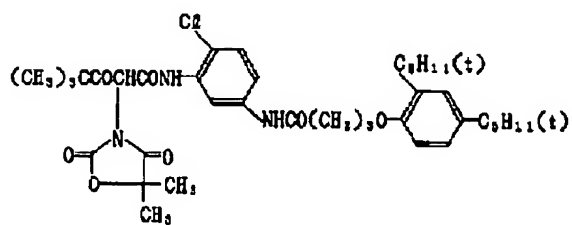
Y-1



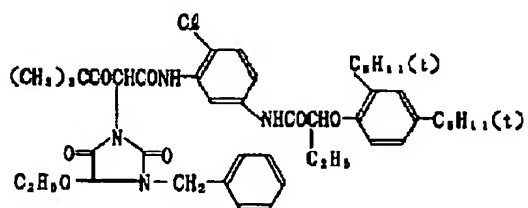
Y-2



Y-3



Y-4

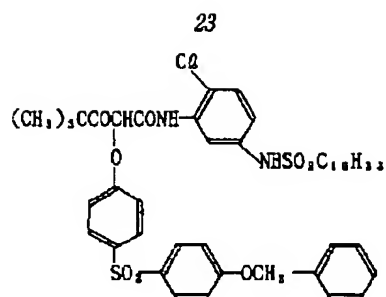


[0064]

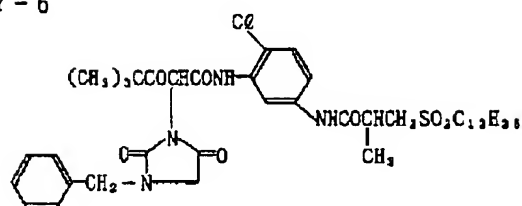
[化11]

30

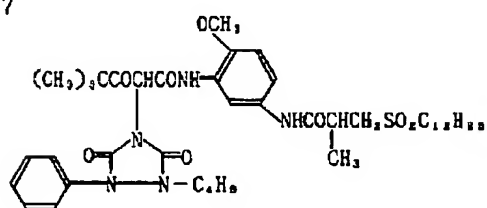
Y-5



Y-6



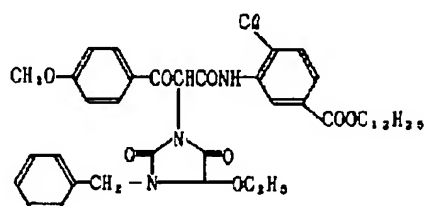
Y-7



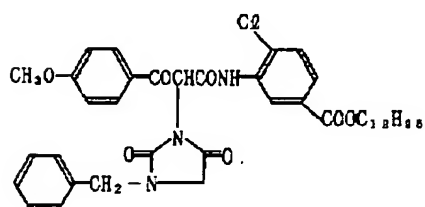
【0065】

【化12】

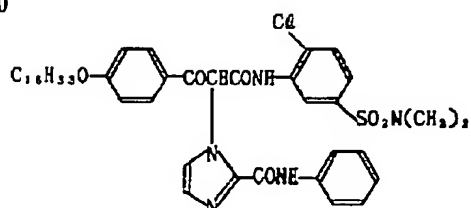
Y-8



Y-9



Y-10



【0066】イエローカプラーとしては、上記の他例え
ばOLS2,163,812号、特開昭47-26133号、同48-29432
号、同50-65321号、同51-3631号、同51-50734号、同51-
102636号、同48-66835号、同48-94432号、同49-1229
号、同49-10736号、特公昭51-33410号、同52-25733号等
に記載されている化合物が挙げられ、かつ、これらに記
載されている方法に従って合成することができる。

【0067】本発明に好ましく用いられるマゼンタカプ
ラーの代表的具体例を以下に挙げる。

10 【0068】

【化13】

20

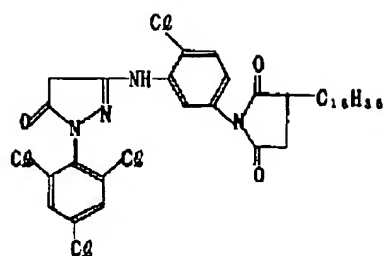
30

40

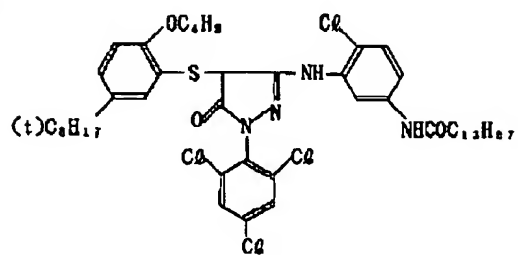
50

25

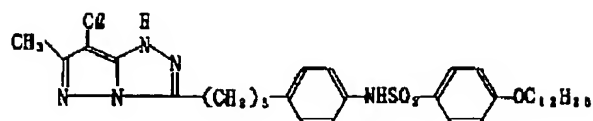
M-1



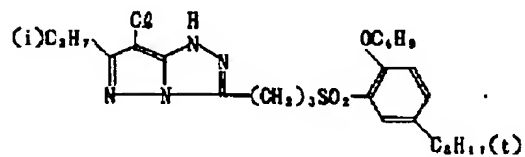
M-2



M-3



M-4

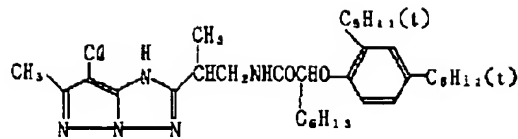


【0069】

【化14】

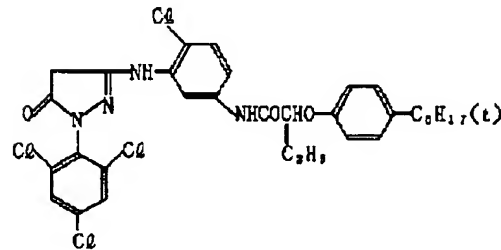
27

M-5

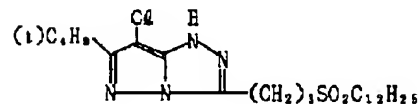


28

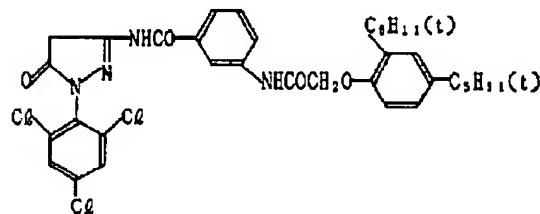
M-6



M-7



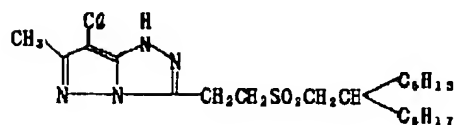
M-8



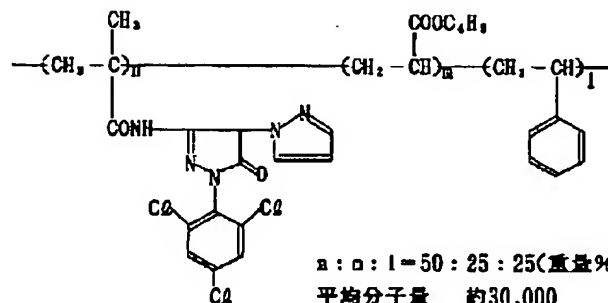
【0070】

【化15】

M-9



M-10

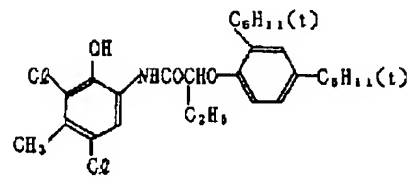


【0071】マゼンタカプラーとしては、上記の他例えば米国特許3,684,514号、英国特許1,183,515号、特公昭40-6031号、同40-6035号、同44-15754号、同45-40757号、同46-19032号、特開昭50-13041号、同53-129035号、同51-37646号、同55-62454号、米国特許3,725,067号、英国特許1,252,413号、同1,334,515号、特開昭59-1

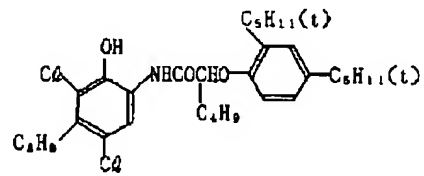
71956号、同59-162548号、同60-43659号、同60-33552号、リサーチ・ディスクロジャーNO.24626 (1984)、特開昭61-120147号、同61-120148号、同61-120149号、同61-120152号、同61-230146号、同61-230147号等に記載されている化合物が挙げられ、かつ、これらに記載されている方法に従って合成することができる。

【0072】本発明に好ましく用いられるシアンカブラ * 【0073】
 一の代表的具体例を以下に挙げる。 * 【化16】

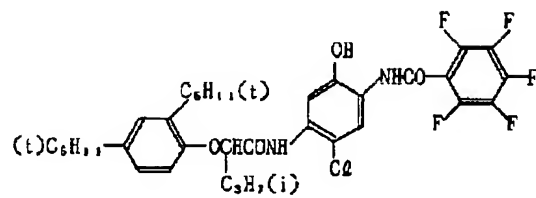
C-1



C-2



C-3



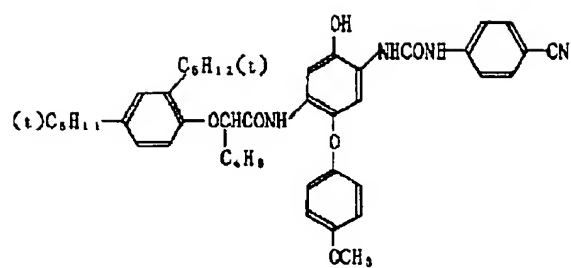
【0074】

【化17】

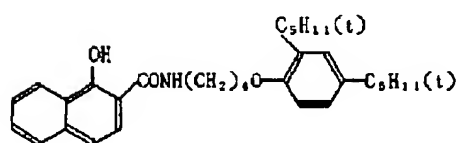
31

32

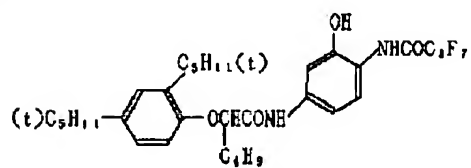
C-4



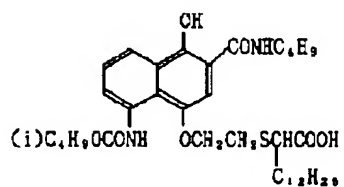
C-5



C-6



C-7

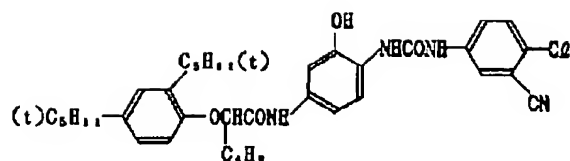


【0075】

【化18】

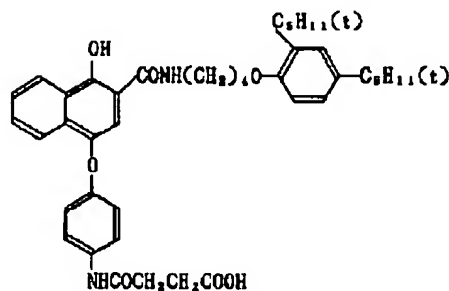
33

C-8

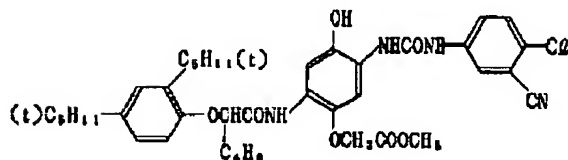


34

C-9



C-10



【0076】シアンカプラーとしては、上記の他例えば米国特許2,423,730号、同2,801,171号、特開昭50-112038号、同50-134644号、同53-109630号、同54-55380号、同56-65134号、同56-80045号、同57-155538号、同57-204545号、同58-98731号、同59-31953号等に記載されている化合物が挙げられ、かつ、これらに記載されている方法に従って合成できる。

【0077】本発明の感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤としては、通常ハロゲン化銀乳剤の任意のものを用いることができる。

【0078】該乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて所望の波長域に光学的に増感できる。

【0079】ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、例えばゼラチンを用いることが有利である。

【0080】乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることができる。

【0081】感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジェーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するか、もしくは漂白される染料が含有させられてもよい。

【0082】感光材料には、ホルマリンスカベンジャー、蛍光増白剤、マツト剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加でき

る。

【0083】支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

【0084】本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには、露光後、発色現像（好ましくは芳香族第1級アミン発色現像主薬を用いる）工程を含む発色現像処理を行うことができる。

【0085】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明がこれによって限定されるものではない。

【0086】実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に下記の各層を支持体側から順次塗設し、多色用ハロゲン化銀写真感光材料試料101を作製した。

【0087】感光材料試料101の作製

第1層：青感性ハロゲン化銀乳剤層

イエローカプラー（Y-7）6.8mg/100cm²、青感性塩臭化銀乳剤（塩化銀99.5モル%含有）を銀に換算して3.2mg/100cm²、ジブチルフタレート（DBP）3.5mg/100cm²、ゼラチン13.5mg/100cm²の塗布付量となるように塗設した。第2層：中間層

比較化合物（a）0.75mg/100cm²、DBP0.5mg/100cm²、ゼラチン9.0mg/100cm²となるように塗設した。

【0088】第3層：緑感性ハロゲン化銀乳剤層

マゼンタカプラー（M-7）3.5mg/100cm²、緑感性塩臭化銀乳剤（塩化銀99.5モル%含有）を銀に換算して2.5mg/100cm²、DBP3.0mg/100cm²、ゼラチン12.0mg/

100cm²となるように塗設した。

【0089】第4層：中間層

紫外線吸収剤（UV-1）0.7mg/100cm²、DBP6.0mg/100cm²、2,5-ジ-*t*-オクチルヒドロキノン（HQ-1）0.5mg/100cm²、ゼラチン12.0mg/100cm²となるように塗設した。

第5層：赤感性ハロゲン化銀乳剤層

シアンカプラー（C-3）4.2mg/100cm²、赤感性塩臭化銀乳剤（塩化銀99.5モル%含有）を銀に換算して3.0mg/100cm²、トリクレジルホスフェート（TCP）3.5mg/100cm²、ゼラチン11.5mg/100cm²となるように塗設した。

【0090】第6層：保護層

ゼラチン8.0mg/100cm²となるように塗設した。

【0091】各試料には硬膜剤、活性剤、防パイ剤（2-メチルイソチアゾール-3-オン及び5-クロロ-2-メチルイソチアゾール-3-オンの混合物）を添加した。

【0092】

純 水	800ml
トリエタノールアミン	10g
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	5g
臭化カリウム	0.02g
塩化カリウム	2g
亜硫酸カリウム	0.3g
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	1.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.0g
カテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウム	1.0g
N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチル-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	4.5g
蛍光増白剤（4,4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体	1.0g
炭酸カリウム	27g
水を加えて全量を1lとし、pH=10.10に調整する。	

【0096】

漂白定着液

エチレンジアミン四酢酸鉄第二鉄アンモニウム2水塩	60g
エチレンジアミン四酢酸	3g
チオ硫酸アンモニウム（70%水溶液）	100ml
亜硫酸アンモニウム（40%水溶液）	27.5ml
水を加えて全量を1lとし、炭酸カリウム又は水酢酸でpH=6.2に調整する。	

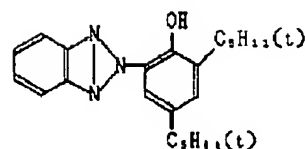
安定化液

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	1.0g
エチレングリコール	1.0g
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	2.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.0g
水酸化アンモニウム（20%水溶液）	3.0g
亜硫酸アンモニウム	3.0g
蛍光増白剤（4,4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体）	1.5g

水を加えて全量を1lとし、硫酸又は水酸化カリウムで式会社製PDA-65型）を用いて青色最大濃度（D_b）pH=7.0に調整する。処理済み試料を濃度計（コニカ株 50 及び緑色最大濃度（D_c）を測定し、混色値（D_c/

*【化19】

UV-1



【0093】感光材料試料102~106の作製

次いで試料101の第2層の比較化合物（a）を表-1に示す色汚染防止剤（等モル量添加）に変更した以外は試料101作成と同様にして試料102~106を作製した。

【0094】得られた試料101~106それぞれに青色光で像露光を施し、下記工程で処理を行った。

【0095】

処理工程	温度	時間
発色現像	35.0±0.3℃	45秒
漂白定着	35.0±0.5℃	45秒
安定化	30~34℃	90秒
乾 燥	室温（25℃）で自然乾燥発色現像液	

*

D_s) を求めた。その結果を表-1に示す。但し混色の
値は試料101を100とした時の相対値で示してある。 * 【0097】

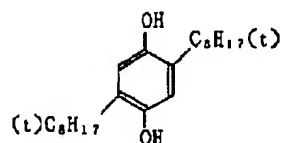
表-1

試 料	色汚染防止剤	混 色
101 (比 較)	比較化合物 (a)	100
102 (比 較)	比較化合物 (b)	106
103 (本 発 明)	例示化合物 (1)	83
104 (本 発 明)	例示化合物 (2)	82
105 (本 発 明)	例示化合物 (11)	85
106 (本 発 明)	例示化合物 (14)	80

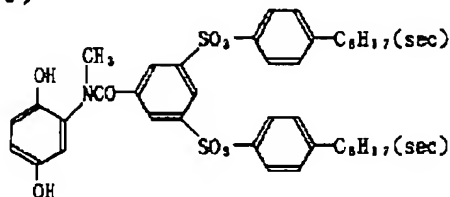
【0098】

【化20】

比較化合物 (a)



比較化合物 (b)



【0099】表-1より、本発明の試料は比較試料に比べて、混色が著しく改良されていることがわかる。

【0100】又、試料103の例示化合物(1)の代わりに例示化合物(7)、(15)、(18)、(20)を用いた各試料について同様の評価を行ったところ、本発明の効果が認められた。

【0101】実施例2

実施例1で使用了各試料を、暗所60℃、相対湿度80%の高温高湿下に3日間放置した後、実施例1と同じ方法

で露光、処理し、各試料についてカブリを常法によって測定した。又、混色の変動を見るために放置によるD_c/D_sの増加分を求めた。

【0102】これは各試料の保存安定性を調べるための強制劣化試験であり、一般的にこの方法で得られた結果は、通常の条件下における各試料の長期保存安定性に相関する。

【0103】

【表2】

表-2

試 料	色汚染防止剤	カブリ	混合値の変動
101 (比 較)	比較化合物 (a)	0.14	+0.06
102 (比 較)	比較化合物 (b)	0.13	+0.07
103 (本発明)	例示化合物 (1)	0.08	+0.04
104 (本発明)	例示化合物 (2)	0.09	+0.04
105 (本発明)	例示化合物 (11)	0.08	+0.03
106 (本発明)	例示化合物 (14)	0.08	+0.04

【0104】表-2より、本発明の試料はカブリが小さく、かつ混色値の変動が比較試料に比べて小さく保存安定性が良好であることがわかる。

【0105】実施例3

試料301の作製

下記に示す層構成にて、多層カラーフォーム試料301をハレーション防止層を塗設した支持体上に設層して作製した。

【0106】層構成…Pro層、BH層、BL層、YF層、GH層、GL層、IL層、RH層、RL層、支持体。

【0107】次にRL層、RH層、GL層、GH層、BL層、BH層、IL層、YF層、Pro層について説明する。添加量は1m²当たりで示した。又、ハロゲン化銀及びコロイド銀の量は銀に換算して示した。

【0108】RL層（低感度赤感性乳剤層）平均粒径(r_s) 0.47 μ m、変動係数(s/r_s) 0.12、平均AgI 8モル%を含むAgBrIからなる乳剤（乳剤I）を赤感性に色増感したもの1.0g、平均粒径0.31 μ m、変動係数0.10、平均AgI 8モル%を含むAgBrIからなる乳剤（乳剤II）1.0g並びに0.07gの1-ヒドロキシ-4-〔4-（1-ヒドロキシ-8-アセトアミド-3,6-ジスルホ-2-ナフチルアゾ）フェノキシ〕-N-〔 δ -（2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ）ブチル〕-2-ナフアミド・ジナトリウム（CC-1という）、0.4gのシアンカブラー（C-9）及び0.06gのDIR化合物（D-1）を1.0gのTCP溶解し、これを2.4gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有している層。

【0109】RH層（高感度赤感性乳剤層）平均粒径0.7 μ m、変動係数0.12、平均AgI 6モル%を含むAgBrIからなる乳剤（乳剤III）を赤感性に色増感したもの2.0g並びに0.20gのシアンカブラー（C-9）及び0.03gのカラーシアンカブラー（CC-1）とを0.23gのTCPに溶解し、これを1.2gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有している層。

【0110】GL層（低感度緑感性乳剤層）乳剤Iを緑感性に色増感したもの1.5g、乳剤IIを緑感性に色増感したもの1.5g並びに0.35gのマゼンタカブラー（M-

9）、0.10gの1-（2,4,6-トリクロロフェニル）-4-（1-ナフチルアゾ）-3-（2-クロロ-5-オクタデセニルスクシンイミドアニリノ）-5-ピラソロン（CM-1という）及び0.04gのDIR化合物（D-1）を溶解した0.68gのTCPを2.4gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有している層。

【0111】GH層（高感度緑感性乳剤層）乳剤IIIを緑感性に色増感したもの2.0g並びに0.14gのマゼンタカブラー（M-9）及び0.45gのカラーマゼンタカブラー（CM-1）とを溶解した0.27gのTCPを2.4gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有している層。

【0112】BL層（低感度青感性乳剤層）乳剤Iを青感性に色増感したもの0.5g、乳剤IIを青感性に色増感したもの0.5g並びに0.7gのイエローカブラー（Y-9）及び0.02gのDIR化合物（D-1）とを溶解した0.68gのTCPを1.8gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有している層。

【0113】BH層（高感度青感性乳剤層）平均粒子0.80 μ m、変動係数0.14、平均AgI 6モル%を含むAgBrIからなる乳剤を青感性に色増感した0.9gの乳剤及び0.25gのイエローカブラー（Y-9）を溶解した0.25gのTCPを2.0gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有している層。

【0114】IL層（中間層）0.07gのHQ-1を溶解した0.07gのDBP及び0.70gのゼラチンを含有する層。

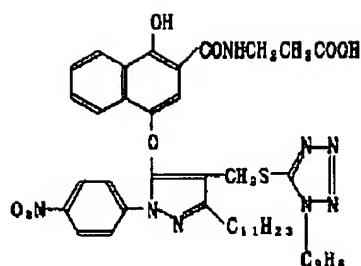
【0115】YF層（黄色フィルター層）0.15gの黄色コロイド銀、0.3gの前述の比較化合物（a）を溶解した0.11gのDBP及び1.0gのゼラチンを含有する層。

【0116】Pro層（保護層）2.3gのゼラチンからなる層。

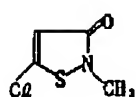
【0117】尚、上記組成物の他に、塗布助剤、分散助剤、粘度調整剤、硬膜剤、安定剤、カブリ防止剤及び化合物DI-1を添加した。DI-1の添加量は9.4mg/m²であった。

【0118】

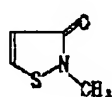
【化21】



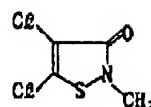
D I - 1 (下記3成分の混合物)



(成分A)



(成分B)



(成分C)

A : B : C = 50 : 46 : 4 (モル比)

【0119】試料302~308の作製

試料301のYF層の比較化合物(a)を表-3に示す色汚染防止剤の等モルに置き換えた以外は、試料301と全く同様にして試料302~308を作製した。

*【0120】各試料301~308に青色光を用いてウェッジ露光した後、下記の処理工程に従ってカラー現像処理を行った。

*【0121】

【処理工程】	温 度	処理時間
発色現像	38℃	3分15秒
漂 白	38℃	6分30秒
水 洗	25~30℃	3分15秒
定 着	38℃	6分30秒
水 洗	25~30℃	3分15秒
安定化	25~30℃	1分30秒
乾 燥	75~80℃	

各処理工程において使用した処理液組成は下記の如くである。

【0122】

[発色現像液]

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチル アニリン硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン1/2硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロ三酢酸・3ナトリウム塩(1水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g
水を加えて1lとし、水酸化ナトリウムを用いてpH=10.6に調整する。	

【0123】[漂白液]

エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミン四酢酸2アンモニウム塩	10.0g
臭化アンモニウム	150.0g
氷酢酸	10.0g
水を加えて1lとし、アンモニア水を用いてpH=8.0に調整する。	

【0124】

〔定着液〕

チオ硫酸アンモニウム	175.0g
無水亜硫酸ナトリウム	8.6g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.3g

水を加えて1 lとし、酢酸を用いてpH=6.0に調整する。

【0125】

〔安定液〕

ホルマリン (37重量%)	1.5ml
コニダックス(コニカ株式会社製)	7.5ml

水を加えて1 lとする。

【0126】上記で処理された各試料について、実施例1と同様にして混色値 (D_e/D_s) を求め、試料301を100とした時の相対値で表-3に示した。

【0127】又、白色光で露光した直後、上記の現像処理を行った試料と、露光後、暗所60℃、相対湿度80%で14日間放置して強制劣化を施した後、上記の現像処理を行った試料とを作製し、これら2種類の試料の赤感性層の感度 (赤色濃度のカブリ+0.25の濃度における露光量の逆数の対数値) の変化を求め、強制劣化条件下での感*20

*度変化として表-3に示した。

【0128】更に赤色光で均一露光した後、緑色光にてMTF値測定用パターンで露光した。上記処理工程に従って現像処理し、マゼンタ像のMTF (40本/mm) 値をコニカマイクロデンストメーター (コニカ株式会社製) を用いて測定・算出した。

【0129】結果を併せて表-3に示した。

【0130】

【表3】

表-3

試料	YF層の化合物	混色	強制劣化条件下での感度変化	MTF値
301 (比較)	比較化合物 (a)	100	+0.12	0.46
302 (比較)	比較化合物 (b)	102	+0.13	0.47
303 (本発明)	例示化合物 (3)	83	+0.05	0.50
304 (本発明)	例示化合物 (4)	72	+0.07	0.51
305 (本発明)	例示化合物 (10)	76	+0.06	0.49
306 (本発明)	例示化合物 (14)	74	+0.05	0.50
307 (本発明)	例示化合物 (17)	79	+0.06	0.50
308 (本発明)	例示化合物 (20)	81	+0.07	0.49

注) 比較化合物 (a), (b) はそれぞれ実施例1で用いた化合物

【0131】表-3から、従来の色汚染防止剤を含有する試料 (301~302) に比べ、本発明に係る色汚染防止剤を含有するものは、混色が小さい範囲にあり、又、強制劣化時における感度低下も小さく、MTF値で表される鮮鋭度も比較的優れていることがわかった。又、本発明の試料 (303~308) は比較試料 (301~302) と比べ、粒

状性も優れていた。

【0132】

【発明の効果】以上の結果から明らかなように、本発明により色汚染が少なく、色再現性に優れ、しかも保存中に写真性能変化が少なく、粒状性、鮮鋭度の優れたカラー感光材料が得られた。